

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-117881

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

B32B 9/00

B65D 1/09

B65D 23/02

B65D 23/08

C08J 7/04

(21)Application number : 10-298344

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1998

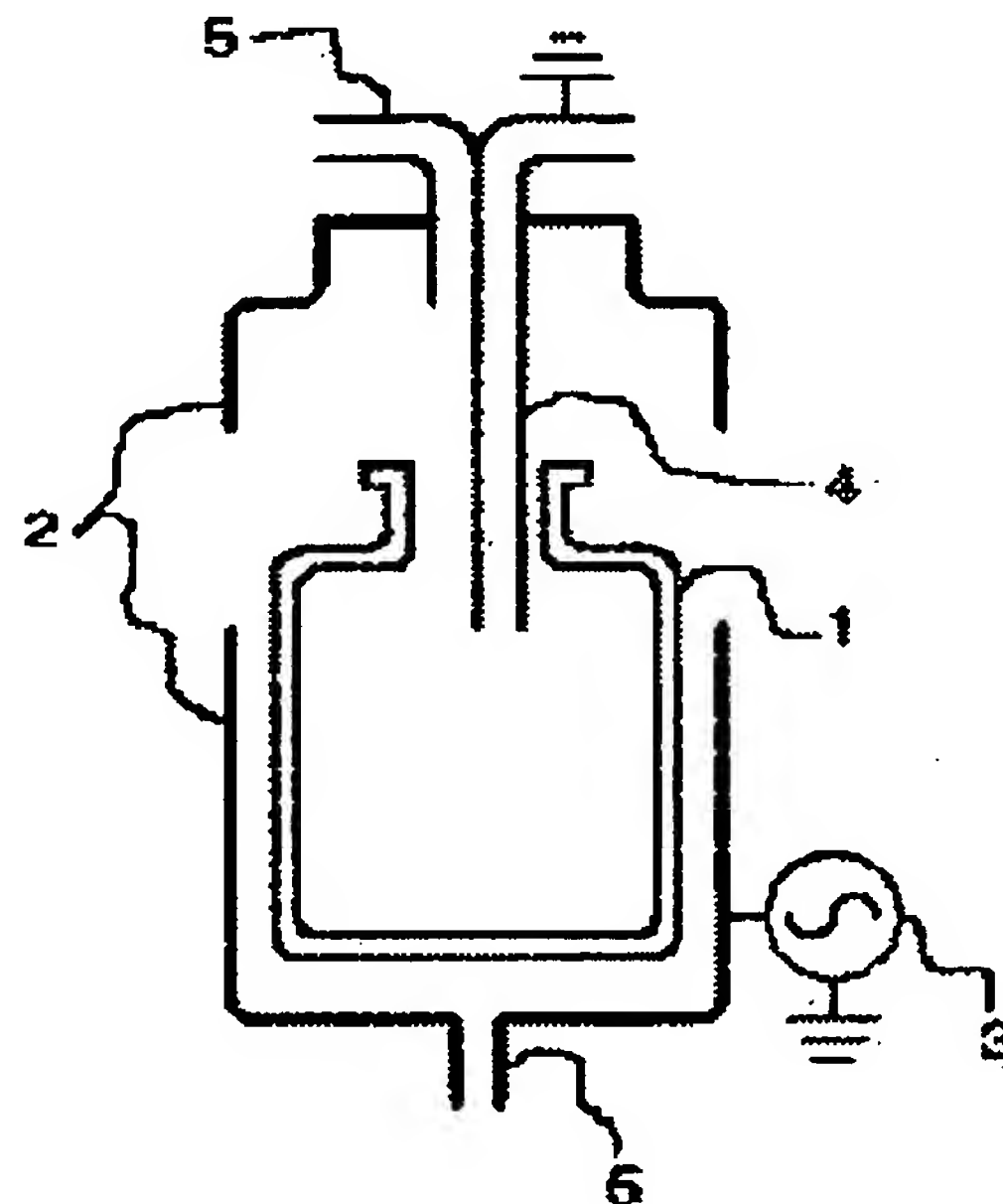
(72)Inventor : FUKUSHIMA HIDEO
KAKEMURA TOSHIAKI
ONO KATSUYUKI

(54) CONTAINER MADE OF PLASTIC WITH GAS BARRIER PROPERTY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable a container made of a plastic with high gas barrier properties to be manufactured at a low cost, even when a coating process is performed at a high velocity by specifying the centerline surface roughness of a plastic resin surface on which a film with gas barrier properties is formed.

SOLUTION: The centerline surface roughness (Ra) of a plastic resin surface on which a film with gas barrier properties is formed, is to be 10 nm or less. A film composed mainly of a silicon oxide is, for example, formed on the inner face of a container 1 made of a polyethylene terephthalate resin which is of a 500 ml capacity with 5.0 nm centerline surface roughness Ra of the coating face and is molded by a stretch blow-molding process. The raw material gas to be used is a mixed gas of hexamethyldisiloxane and oxygen which is, for example, in the mixing ratio of 1:10. After reducing the internal pressure of an external electrode 2, the mixed gas is introduced through a gas introduction pipe 4 and a 13.56 MHz high frequency power at 500 W, for example, is applied to the external electrode 2 for two sec to form the film on the internal face of the container 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-117881

(P2000-117881A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト*(参考)		
B 3 2 B	9/00	B 3 2 B	9/00	A	3 E 0 3 3
B 6 5 D	1/09	B 6 5 D	23/02	Z	3 E 0 6 2
	23/02		23/08	B	4 F 0 0 6
	23/08	C 0 8 J	7/04	P	4 F 1 0 0
C 0 8 J	7/04	B 6 5 D	1/00	B	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)					

(21) 出願番号 特願平10-298344

(22) 出願日 平成10年10月20日 (1998. 10. 20)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 福島 英夫

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 掛村 敏明

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 大野 克之

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性プラスチック製容器

(57) 【要約】

【課題】コーティング面の表面粗さを低下させることで、コーティングを高速に行ってもすなわち、膜厚が小さくなっても、高ガスバリア性に優れたプラスチック製の容器を安価に提供することを課題とする。

【解決手段】内面または外面あるいは両面にガスバリア性薄膜を有するプラスチック製容器であって、そのガスバリア性薄膜を形成させるプラスチック樹脂表面の中心線表面粗さ (R a) が10nm以下であることを特徴とするガスバリア性プラスチック製容器。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】内面または外面あるいは両面にガスバリア性薄膜を有するプラスチック製容器であって、そのガスバリア性薄膜を形成させるプラスチック樹脂表面の中心線表面粗さ（Ra）が 10 nm 以下であることを特徴とするガスバリア性プラスチック製容器。

【請求項 2】上記薄膜を、プラズマ助成式 CVD（Chemical Vapor Deposition）法によって形成したことを特徴とする請求項 1 記載のガスバリア性プラスチック製容器。

【請求項 3】上記容器が、ポリエステル樹脂からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガスバリア性プラスチック製容器。

【請求項 4】上記容器が、ポリオレフィン樹脂からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガスバリア性プラスチック製容器。

【請求項 5】上記薄膜が、珪素酸化物を主成分とする薄膜であることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項記載のガスバリア性プラスチック製容器。

【請求項 6】上記薄膜が、ダイヤモンド状炭素膜であることを特徴とする請求項 1～4 記載の何れか 1 項記載のガスバリア性プラスチック製容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック製容器、さらに言えば容器の内面または外面あるいは両面にガスバリア性の薄膜を有するガスバリア性プラスチック製容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、化学的に敏感な材料を収容する容器としては、ガラス瓶が幅広く用いられてきた。ガラス瓶は、実質的に大気中のガスが浸透しないという利点を有しているため、結果として内容物の長いシェルフライフが得られている。また、比較的容易にリサイクルすることも可能であるが、一方、ガラス瓶の欠点としては重く、割れやすいことである。

【0003】近年、軽量でかつ割れにくいプラスチック製の容器が、ガラス瓶の代替として使われ始めている。例えば、延伸成形により製造されるポリエステル樹脂製の容器は、透明性や機械的強度に優れ、また容器の価格も比較的安価なため、清涼飲料水をはじめ様々な内容物を収容するための容器として使用されている。

【0004】しかし、プラスチック製の容器にもいくつかの欠点がある。その大きな欠点の一つに、比較的大きいガス透過性があげられる。この比較的大きいガス透過性により、大気中のガスが容器内に侵入し、または内容物中の成分が容器外に放出されてしまう。従って、これにより内容物の品質やシェルフライフの低下を引き起こす。

【0005】このプラスチック製容器のガス透過性を低

減する方法の一つとして、ガス透過性の小さいプラスチック材料を、ガス透過性の大きいプラスチック材料に積層させる手法がある。しかし、この手法では、容器の成形工程が比較的複雑となり、製造費用も高く、また得られた容器はリサイクルすることが困難である。

【0006】プラスチック製容器のガス透過性を低下させる他の手法として、ガス透過性の小さい材料を容器表面にコーティングする手法がある。珪素酸化物を容器にプラズマ助成式 CVD によりコーティングする方法（特開平 8-175528 号公報参照）、ダイヤモンドライクカーボン膜を容器内面にコーティングする方法（特開平 8-53116 号公報参照）などが提案されている。

【0007】しかし、上記方法において、コーティングする容器表面の表面粗さが大きいと（表面粗さが大きくなる原因としては、樹脂自体に添加されている添加剤の影響、容器成形時の金型との転写の影響、容器成形後の容器搬送時に起こるキズ、汚れキズの影響などが挙げられる。）、形成される薄膜の成膜スピードを速くし、膜厚が薄くなった場合、均一にコーティングされず、酸素バリア性は低下する。逆に、成膜スピードを遅くし、膜厚は厚くしても、膜に亀裂が生じやすくなり、膜が脆くなってしまい、酸素バリア性が大きく向上はしないという問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、プラスチック製の容器にコーティングを行う場合に、コーティング面の表面粗さが大きい場合に酸素バリア性が劣るという問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、コーティング面の表面粗さを低下させることで、コーティングを高速に行ってもすなわち、膜厚が小さくなくても、高ガスバリア性に優れたプラスチック製の容器を安価に提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明において上記の課題を達成するために、まず請求項 1 の発明では、内面または外面あるいは両面にガスバリア性薄膜を有するプラスチック製容器であって、そのガスバリア性薄膜を形成させるプラスチック樹脂表面の中心線表面粗さ（Ra）が 10 nm 以下であることを特徴とするガスバリア性プラスチック製容器としたものである。

【0010】また請求項 2 の発明では、上記薄膜を、プラズマ助成式 CVD（Chemical Vapor Deposition）法によって形成したことを特徴とする請求項 1 記載のガスバリア性プラスチック製容器としたものである。

【0011】また請求項 3 の発明では、上記容器が、ポリエステル樹脂からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガスバリア性プラスチック製容器としたものである。

【0012】また請求項 4 の発明では、上記容器が、ポ

リオレフィン樹脂からなることを特徴とする請求項1又は2記載のガスバリア性プラスチック製容器としたものである。

【0013】また請求項5の発明では、上記薄膜が、珪素酸化物を主成分とする薄膜であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項記載のガスバリア性プラスチック製容器としたものである。

【0014】また請求項6の発明では、上記薄膜が、ダイヤモンド状炭素膜であることを特徴とする請求項1～4記載の何れか1項記載のガスバリア性プラスチック製容器としたものである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の中心的な特徴は、ガスバリア性薄膜を形成させるプラスチック表面の中心線表面粗さ(Ra)が10nm以下であることである。発明者は実験を重ねることによりコーティング被表面の中心線表面粗さ(Ra)が10nm以下の場合、従来の酸素バリア性に比べ更に高い酸素バリア性を容器に付与することが可能であることを確認した。このことを、【実施例】の項で、具体的に実施例と比較例とのデータを比較して説明する。

【0016】プラスチック製容器における被コーティング面の中心線表面粗さRaを10nm以下とする具体的な方法としては、表面粗さ増大に起因する要因は多種多様であるが、例えば樹脂自体に添加されている添加剤の影響による表面粗さ増大の場合は、添加剤の量を低減させることで可能となり、容器成形時の金型との転写の影響の場合は、金型表面を鏡面にすることで可能となり、容器成形後の容器搬送時に起こるキズ、汚れキズの影響などの場合は、キズ付きを防止することで可能となるが、これらに限定されるものではない。

【0017】次に、プラスチック製容器の内面に、ガスバリア性薄膜を形成する方法の一例として、プラズマ助成式CVD(Chemical Vapor Deposition)法を、図1を用いて説明する。まず図1の①に示すように、プラスチック製容器1を覆うような外部電極2内に、その容器1をセットする。外部電極2はRF電源につながっており、さらにアースとなるガス導入管4及び排気管5が図1の①に示すように配置されている。次に図1の②に示すように、真空ポンプを用いてプラスチック製容器1の内部及び外部の空気を排気管5を通して脱気し、圧力を下げる。更に図1の③に示すように、ガス導入管4からモノマーガスをプラスチック製容器1内部に導入し、外部電極2に高周波電力を印加することによりプラスチック製容器1内部にプラズマを発生させ製膜を行う。最後に図1の④に示すように、プラスチック容器1を外部電極2から取り出す。このような方法によりプラスチック容器表面にガスバリア性薄膜を形成させることができるが、この方法に限定されるものではない。

【0018】容器の材質としては、ポリエステル樹脂が使用でき、このポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの樹脂があり、または、これらの混合物等も用いることができる。

【0019】また、この容器には、ポリオレフィン樹脂が使用でき、このポリオレフィン樹脂としては、一般的なポリオレフィン樹脂、すなわちポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリブテン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体等にエチレン- α オレフィン共重合体または、プロピレン- α オレフィン共重合体を添加した樹脂、あるいはエチレン- α オレフィン共重合体または、プロピレン- α オレフィン共重合体の単体の樹脂等のポリオレフィン樹脂、または、これらの2種類以上の混合物を用いることができる。

【0020】ところで、珪素酸化物を主成分とする薄膜を形成させることにより、無色透明な容器を得ることができる。珪素酸化物を主成分とする薄膜を構成する元素として、珪素及び酸素の他にも炭素、窒素、水素などを含んでも良い。製膜に用いるモノマーとしては、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどの中から選択することができ、特に1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。ただし、これらに限定されるものではなくアミノシラン、シラザンなども用いることができる。

【0021】いずれも液体である上記有機珪素化合物を気化させ、酸素もしくは酸化力を有するガス(例えばN₂O、CO₂など)と混合したガス、または上記混合ガスに不活性ガスであるヘリウム及び/又はアルゴンを混合したガス、もしくはこれに窒素、弗化炭素などを適宜加え、プラスチック製容器が設置されているプラズマ助成式CVD機に導入して、厚さ3～500nmの珪素酸化物を主成分とする薄膜を形成する。

【0022】また、ダイヤモンド状炭素膜を形成させることにより、アルカリ洗浄にも耐えうるガスバリア性に優れた容器を得ることができる。このダイヤモンド状炭素膜を形成させるために用いられるモノマーガスとしては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどのアルカン類、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ブタジエンなどのアルケン類、アセチレンなどのアルキン類、ベンゼン、トルエン、キ

シレン、ナフタリンなどの芳香族炭化水素類、シクロプロパン、シクロヘキサンなどのシクロパラフィン類、シクロペンテン、シクロヘキセンなどのシクロオレフィン類、一酸化炭素、二酸化炭素、メチルアルコール、エチルアルコールなどの含酸素炭素化合物、メチルアミン、エチルアミン、アニリンなどの含窒素炭素化合物などを使用することができる。またこれらのガス単独で使用してもよいが、アルゴンやヘリウムなどの希ガスと混合しても良い。

【0023】

【実施例】ガスバリア性薄膜を形成させるプラスチック樹脂表面の中心線表面粗さ(Ra)を10nm以下にした本発明のガスバリア性プラスチック製容器の実施例と、その中心線表面粗さ(Ra)が10nmを超える場合の比較例とをいくつか挙げ、これらを比較することによって、中心線表面粗さ(Ra)が10nm以下にするとガスバリア性が向上することを示す。また、ガスバリア性薄膜として、ダイヤモンド状炭素膜を形成することによって、耐アルカリ性に優れた容器を作ることができることも示す。

【0024】＜実施例1＞図1に示す方法を用いて、コーティング面の中心線表面粗さRaが5.0nmである容量500mlの延伸ブロー成形法にて成形されたポリエチレンテレフタレート樹脂製の容器の内面に酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させた。用いた原料ガスは、ヘキサメチルジシロキサン、酸素の混合ガスであり、その混合比は1:10である。外部電極2内を0.01torrまで減圧した後、上記混合ガスを100sccmの流量でガス導入管4より導入し、外部電極に13.56MHzの高周波電力500wを2秒間印加して、容器内面に薄膜を形成させた。

【0025】＜実施例2＞原料ガスとして、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、酸素の混合ガスを用いた以外は実施例1と同様の方法で、容器の内面に酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させた。各ガスの混合比は1:10であった。

【0026】＜実施例3＞原料ガスとして、メタン、水素、アルゴンの混合ガスを用いた以外は実施例1と同様の方法で、容器の内面にダイヤモンド状炭素薄膜を形成させた。各ガスの混合比は4:2:10であった。

【0027】＜実施例4＞500wの高周波電力を4秒間印加させた以外は実施例1と同様の方法で、容器の内面に酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させた。

【0028】＜実施例5＞被コーティング面の中心線表*

* 面粗さが9.0nmであるポリプロピレン樹脂製容器を用いた以外は実施例1と同様の方法で、容器の内面に酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させた。

【0029】＜実施例6＞被コーティング面の中心線表面粗さが9.0nmであるポリプロピレン樹脂製容器を用いた以外は実施例2と同様の方法で、容器の内面に酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させた。

【0030】＜実施例7＞被コーティング面の中心線表面粗さが9.0nmであるポリプロピレン樹脂製容器を用いた以外は実施例3と同様の方法で、容器の内面にダイヤモンド状炭素薄膜を形成させた。

【0031】＜実施例8＞被コーティング面の中心線表面粗さが9.0nmであるポリプロピレン樹脂製容器を用いた以外は実施例4と同様の方法で、容器の内面に酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させた。

【0032】＜比較例1＞被コーティング面の中心線表面粗さRaが20nmであるポリエチレンテレフタレート樹脂製容器を用いた以外は実施例1と同様の方法で、容器の内面に酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させた。

【0033】＜比較例2＞被コーティング面の中心線表面粗さRaが20.0nmであるポリエチレンテレフタレート樹脂製容器を用い、500wの高周波電力を4秒間印加させた以外は実施例1と同様の方法で、容器の内面に酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させた。

【0034】＜比較例3＞被コーティング面の中心線表面粗さRaが40.0nmであるポリプロピレン樹脂製容器を用いた以外は実施例1と同様の方法で、容器の内面に酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させた。

【0035】＜比較例4＞被コーティング面の中心線表面粗さRaが40.0nmであるポリプロピレン樹脂製容器を用い、500wの高周波電力を4秒間印加させた以外は実施例1と同様の方法で、容器の内面に酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させた。

【0036】各実施例及び比較例で得られた容器の膜厚、酸素バリア性、耐アルカリ性のデータを表1に示す。膜厚は透過型電子顕微鏡により、酸素バリア性はMOCON社製のOXTRANによりそれぞれ測定した。耐アルカリ性は60℃に加熱した3%の水酸化ナトリウム溶液を容器に充填し、15分攪拌した後、膜の状態を検査した。

【0037】

【表1】

	コーティング後の表面粗さ Ra (nm)	膜厚 (nm)	酸素透過度 (cc/pkg/day)	耐アルカリ性
実施例 1	3.6	27	0.032	顕著
実施例 2	3.6	28	0.034	N/A
実施例 3	3.8	21	0.040	良好
実施例 4	3.0	50	0.025	N/A
実施例 5	6.2	29	0.055	顕著
実施例 6	6.1	30	0.063	N/A
実施例 7	6.5	25	0.067	良好
実施例 8	6.0	51	0.060	N/A
比較例 1	15.5	27	0.090	N/A
比較例 2	14.0	51	0.091	N/A
比較例 3	38.2	28	0.120	N/A
比較例 4	38.5	51	0.111	N/A

【0038】コーティング面の中心線面粗さ (Ra) が、実施例 1～4 では 5.0 nm、実施例 5～8 では 9.0 nm、比較例 1～2 では 20.0 nm、比較例 3～4 では 40.0 であることを考慮すれば、中心線表面粗さ (Ra) が 10 nm 以下にするとガスバリア性が向上することが分かる。また、ダイヤモンド状炭素薄膜の場合には、耐アルカリ性があることも分かる。

【0039】

【発明の効果】本発明に係わる容器の内面または外面あるいは両面にガスバリア性の薄膜を有するガスバリア性プラスチック製容器は、ガスバリア性薄膜を形成させる被コーティング表面の中心線表面粗さ (Ra) を 10 nm 以下とすることで、10 nm を超える場合と比較して、コーティングを高速に行ってもすなわち、膜厚が小さくなくても、高ガスバリア性を有する容器が得られるという効果がある。さらに、プラスチック製容器に形成される薄膜が珪素酸化物を主成分とする薄膜である場合*

* には、高いガスバリア性が得られるだけでなく、コーティング後も本来容器の持つ透明性を維持できるという効果がある。そして、ガスバリア性薄膜がダイヤモンド状炭素膜の場合には、無色透明とすることは困難であるが、耐アルカリ性に優れるため水酸化ナトリウム溶液などで内容物充填前に行われる洗浄において、膜がダメージを受けることがないという効果がある。

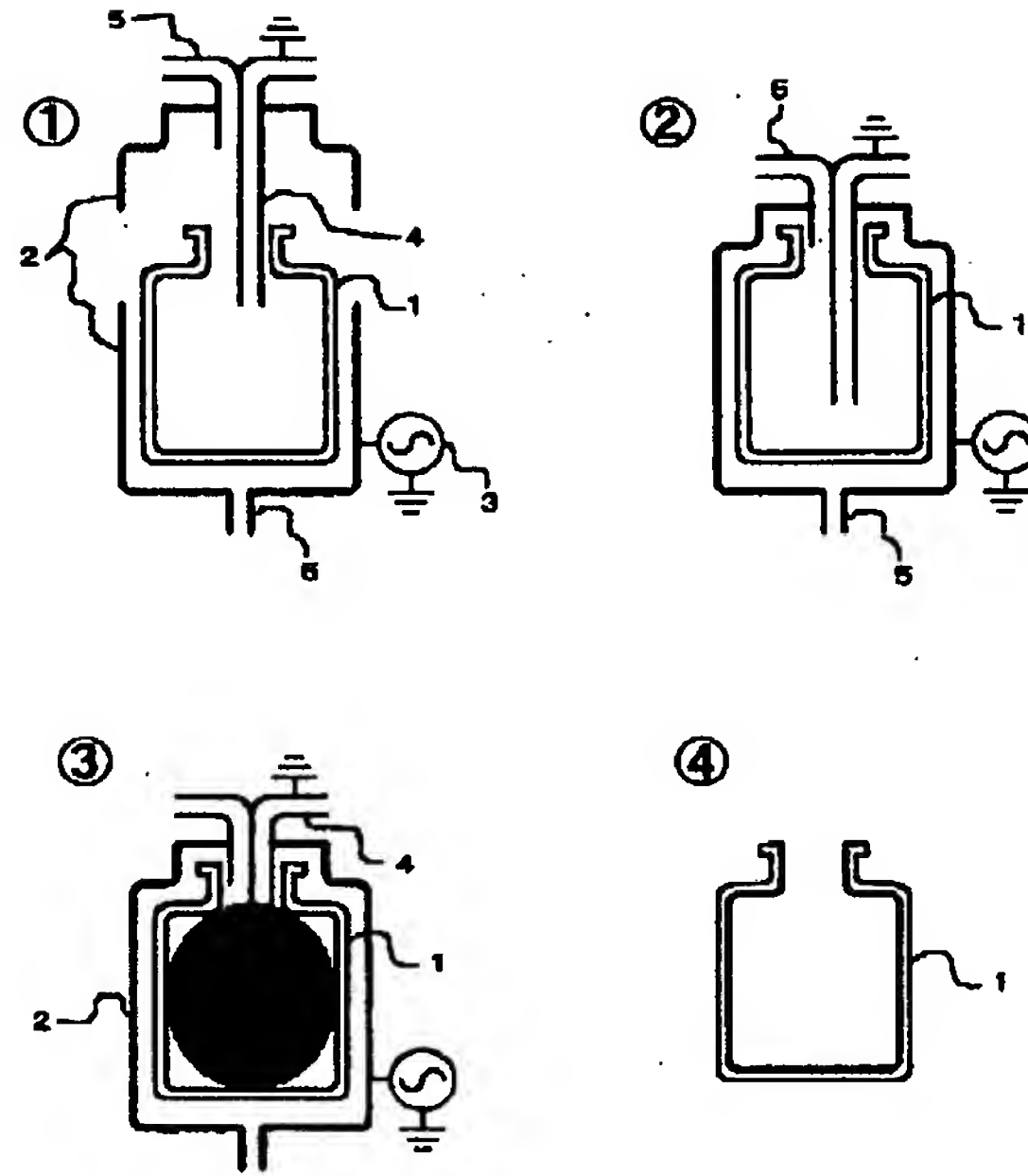
【図面の簡単な説明】

【図 1】プラズマ助成式 CVD 法による薄膜形成を説明する図。

【符号の説明】

- 1…プラスチック製容器
- 2…外部電極
- 3…RF 電源
- 4…ガス導入管
- 5…排気管

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3E033 AA01 BA13 BA14 BA17 BB08
 CA16 DB03 DD01 EA10
 3E062 AA09 AC07 AC09 JA01 JA07
 JB22 JC09 JD01
 4F006 AA12 AA19 AA35 AB72 AB76
 BA05 CA07 DA01
 4F100 AA20B AA20C AA37B AA37C
 AH06 AK01A AK03A AK41A
 AR00B AR00C BA03 BA06
 BA13 EH66B EH66C EJ61B
 EJ61C GB16 JB01 JD02
 JD02B JD02C JK15A JN01